

Bibliographic Information

Preparation of 2-(nitroimino)imidazolidine as insecticides. Shiokawa, Kozo; Tamura, Tatsuo; Moriie, Koichi; Shibuya, Katsuhiko. (Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1990), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 02207083 A2 19900816 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 89-24782 19890204. CAN 114:62097 AN 1991:62097 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

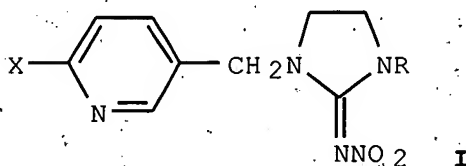
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 02207083	A2	19900816	JP 1989-24782	19890204
JP 2822050	B2	19981105		

Priority Application Information

JP 1989-24782	19890204
---------------	----------

Abstract

The title compds. I [R = (substituted) alkyl, (halo)alkenyl, alkynyl, aralkyl, arom. heterocyclylmethyl; X = halo, alkyl], useful as insecticides (no data), are prepd. by alkylation of I (R = H) with RM (R = defined in the first compds.; M = halo, OSO₂T; T = Me, OMe, Ph, p-tolyl) in presence of bases and phase-transfer catalysts in inert solvents. Thus, a soln. contg. I (R = H, X = Cl), PhCH₂N⁺Et₃ Cl⁻, and KOH in CH₂Cl₂ was treated dropwise with (MeO)₂SO₂ at 6-13° over 1 h and stirred 3 h at 6-13° to give 82% I (R = Me, X = Cl).



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-207083

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月16日

C 07 D 401/06

6742-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製法

⑯ 特 願 平1-24782

⑰ 出 願 平1(1989)2月4日

⑱ 発 明 者 塩 川 紘 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原2-23-30

⑲ 発 明 者 田 村 達 雄 東京都西多摩郡羽村町羽中1-7-30

⑲ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11

⑲ 発 明 者 渋谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15

⑳ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

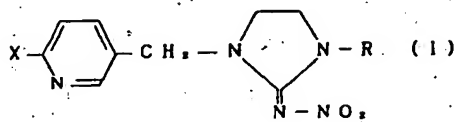
明 細 書

1. 発明の名称

2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製法

2. 特許請求の範囲

式:

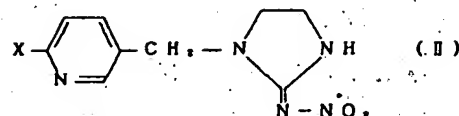


(式中、Xはハロゲン原子又はアルキル基を示し、そして

Rはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロアルケニル基、アルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アラールキル基又は芳香族ヘテロ環式基と結合したメチル基を示す。)

で表わされる2-ニトロイミノイミダゾリジン類を製造するに、

式:



(式中、Xは前記と同じ。)

で表わされる化合物と、

式:



(式中、Rは前記と同じ、そして

Mはハロゲン原子又は-O-SO₂Tを示し、ここで

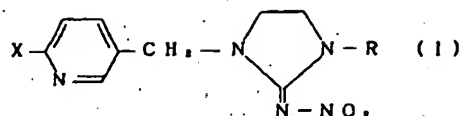
Tはメチル、メトキシ、フェニル又はp-トリルを示す。)

で表わされるアルキ化剤とを、塩基及び相間移動触媒の存在下、不活性溶媒中で反応させることを特徴とする、上記式(I)の2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2-ニトロイミノイミダゾリジン類の製法に関する。

式:



(式中、Xはハロゲン原子又はアルキル基を示し、
そして

Rはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、
ハロアルキル基、ハロアルケニル基、アルコキ
シアルキル基、アルキルチオアルキル基、アラ
ルキル基又は芳香族ヘテロ環式基と結合したメ
チル基を示す。)

で表わされる2-ニトロイミノイミダゾリジン類
は、特開昭62-81382号に記載される殺虫活性
を有する化合物である。

特開昭62-81382号によれば、式(I)の化
合物は、エチレンジアミン類とニトログアニジン
とを反応させるか、又は、相当する2-ニトロイ
ミノイミダゾリジン類と、3-ビリジルメチルハ
ライド類とを反応させることにより、得られる。

動触媒の存在下、不活性溶媒中で反応させること
を特徴とする、前記式(I)の2-ニトロイミノ
イミダゾリジン類の製造方法。

本発明の方法は、文献未記載の新規方法であり、
目的の式(I)の化合物を、高収率、高純度で得
ることを可能にすると共に、操作上も簡便である。

本発明の方法に於ける式(II)の化合物は、特
開昭61-267575号に記載される公知のもので
あり、その具体例としては、

1-(2-クロロ-5-ビリジルメチル)-2-
ニトロイミノイミダゾリジン、
1-(2-メチル-5-ビリジルメチル)-2-
ニトロイミノイミダゾリジン、

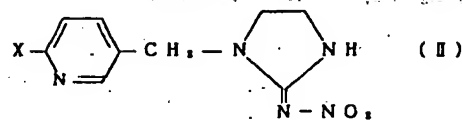
を例示できる。

同様に式(III)の化合物は、有機化学の分野で
よく知られたものである。

本発明の方法を実施するに際して、用いられる
塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ
ム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキ
シド、ナトリウムエトキシド又はポタシウム-

本発明者等は、前記式(I)の2-ニトロイミ
ノイミダゾリジン類をより簡便且つ効率的に得る
方法を検討した結果、この度、下記で示される方
法を見出した。即ち、前記式(I)の2-ニトロ
イミノイミダゾリジン類を製造するに、

式:



(式中、Xは前記と同じ。)

で表わされる化合物と、

式:



(式中、Rは前記と同じ、そして

Mはハロゲン原子又は $-\text{OSO}_2-\text{T}$ を示し、

ここで

Tはメチル、メトキシ、フェニル又はp-トリ
ルを示す。)

で表わされるアルキル化剤とを、塩基及び相間移

tert-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシ
ド類を挙げることができる。

同様に相間移動触媒としては、トリエチルベン
ジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアン
モニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩又は
18-クラウン-6等を挙げることができる。

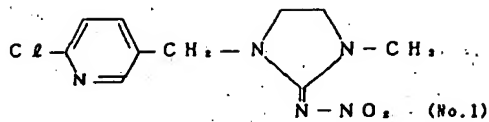
同様に不活性溶媒としては、塩化メチレン、ベン
ゼン、トルエン、ヘキサン等を挙げることがで
きる。

本発明の方法は、反応温度として、約 -10°C
~約 60°C で、好ましくは約 0°C ~約 30°C の間で
行うことができる。

また反応は、常圧の下で行うことが好ましいが、
加圧または減圧下で操作することもできる。

次に本発明の方法を、下記の実施例により具体
的に示すが、本発明はこれのみに限定されるべき
ものではない。

実施例1



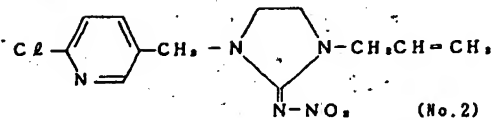
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミダゾリジン(255.5g)を、塩化メチレン(1.5ℓ)に加える。この溶液にトリエチルベンジルアンモニウムクロライド(11.4g)と水酸化カリウム(85.6g)を加え、室温で30分攪拌すると、均一な溶液となる。反応フラスコを氷浴中で冷却しながら、6~13℃でジメチル硫酸150gを1時間にわたって滴下する。その後、6~13℃で3時間攪拌する。塩化メチレン層を分液後、1%塩酸水溶液、水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。減圧下に塩化メチレンを留去し、残渣をエタノールより再結晶すると、目的の mp. 107.5~108.5℃の1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-3-メチル-2-ニトロイミダゾリジン(222g)が得られる。収率82%。

ジン(201g)が得られる。収率68%。

上記実施例1及び2と同様の方法に従って得られる式(1)の化合物を下記表に示す。

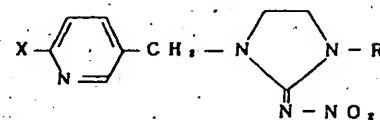
(以下余白)




実施例2

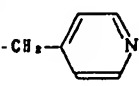
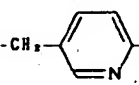


1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミダゾリジン(255.5g)を、塩化メチレン(1.5ℓ)に加える。この溶液にトリエチルベンジルアンモニウムクロライド(11.4g)と水酸化カリウム(85.6g)を加え、室温で30分攪拌すると、均一な溶液となる。反応フラスコを氷浴中で8~15℃に冷却しながら、アリルブロマイド(140g)を2時間にわたって滴下する。その後15℃で8時間攪拌する。内容物を氷に注ぎ、塩化メチレン層を分液後、1%塩酸水溶液、水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。減圧下に塩化メチレンを留去し、残渣をエタノールより再結晶すると、目的の mp. 103~105℃の1-アリル-3-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-ニトロイミダゾリ

第 1 表



化合物No.	X	R	
3	Cl	-C ₂ H ₅	mp. 98~101℃
4	Cl	-C ₃ H ₇ -n	n _D ²⁰ 1.5795
5	Cl	-C ₃ H ₇ -iso	mp. 138~142℃
6	Cl	-C ₄ H ₉ -n	n _D ²⁰ 1.5820
7	Cl	-C ₄ H ₉ -n	mp. 59~62℃
8	Cl	-C ₈ H ₁₇ -n	n _D ²⁰ 1.5540
9	Cl	-CH ₂ C≡CH	mp. 101~102℃
10	Cl	-CH ₂ - 	
11	Cl	-CH ₂ - 	mp. 126~128℃
12	Cl	-CH ₂ - 	mp. 143~144℃

化合物No.	X	R	
13	C ₂		mp. 146~148℃
14	C ₂		mp. 128~131℃
15	C ₂	-CH ₂ OCH ₃	
16	C ₂	-CH ₂ CH ₂ C ₂	
17	CH ₃	CH ₃	
18	CH ₃	C ₂ H ₅	